

# ОЧИСТКА ВИСМУТА ОТ СВИНЦА

А.С. Холкина, Ю.П. Зайков

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург*

Висмут является идеальным теплоносителем и охлаждающим агентом в ядерных реакторах, так как обладает малым сечением захвата тепловых нейтронов. В результате чего висмут широко применяется в ядерных подложках. Висмут используется для создания легкоплавких сплавов, припоев. Сплавы на его основе, содержащие свинец, олово и др., применяют, например, в выплавляемых пробках противопожарных устройств, при напайке колпаков на бронебойные кумулятивные снаряды и т.д. Изменяя пропорции металлов, составляющих легкоплавкий висмутовый сплав, можно варьировать температуры его плавления (от 45 °С и выше). Способность Вi расширяться при затвердевании реализована в литейных сплавах для отливки в точные формы.

Висмут марки Ви00 и чище получают вакуумной дистилляцией или кристаллофизическими методами (зонной плавкой или метод Чохральского). Эти методы высокочрезвычайно затратные и энергоемкие. Альтернативой выше указанных методов может стать электрохимическое получение высокочистого висмута из ионных расплавов.

В настоящее время ведутся исследования в области создания научных основ электрохимической технологии получения высокочистых металлов в хлоридных расплавах. Изучены физико-химические свойства эквимолярной смеси  $KCl-PbCl_2$ , содержащей оксид свинца, анодные процессы, протекающие на электродах из сплавов свинца.

В работе измерены равновесные потенциалы гальванического элемента:



концентрация свинца в сплаве Pb-Bi составляла 0,01; 1,0; 3,0 и 5,0 мол. %.

Электрохимическая ячейка для измерения равновесных потенциалов представляет собой герметизированный кварцевый стакан, в который на

специальную подставку из огнеупорного кирпича помещен алундовый тигель. В тигель помещали свинцово-висмутистый сплав, свинцовый электрод сравнения, электролит  $PbCl_2-KCl$  и термопару. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленную эквимольную смесь хлоридов калия и свинца. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделили диафрагмой из асбеста Гуча. Токоподводы к металлическим электродам осуществляли при помощи стержней из стеклоуглерода диаметром 3 мм, экранированных от расплава алундовыми трубками, свободный конец которых закрыли резиновыми пробками с целью сохранения герметичности ячейки.

Ячейку помещаем в массивный блок, который нагреваем до заданной температуры в печи сопротивления. Блок выполнял роль термостата. Заданное значение температуры поддерживаем с точностью  $\pm 1^\circ C$  с помощью регулятора температуры ТРМ1. Значение э.д.с. регистрируем мультиметром АРРА-109 с входным сопротивлением  $\sim 10 M\Omega$ .

В таблице приведены значения равновесных потенциалов жидкометаллических электродов из сплавов Pb-Bi с различным содержанием свинца при температуре  $500^\circ C$ .

Таблица. Равновесный потенциал в зависимости от концентрации свинца в сплаве

Концентрация свинца в сплаве Pb-Bi, мол. %	Равновесный потенциал, мВ
5,0	123,0
3,0	140,0
1,0	180,0
0,01	330,0

Из таблицы видно, что равновесный потенциал зависит от концентрации свинца в сплаве. Так при уменьшении концентрации свинца от 1,0 до 0,01 мол. % потенциал меняется на 150 мВ.

Для изучения анодного растворения сплавов свинец-висмут применяли метод отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом

режиме. На рис. 1 представлены результаты измерения анодной поляризации сплавов свинец-висмут, содержащих 5,0; 3,0; 1,0 и 0,01 мол. % свинца, при температуре 500 °С.

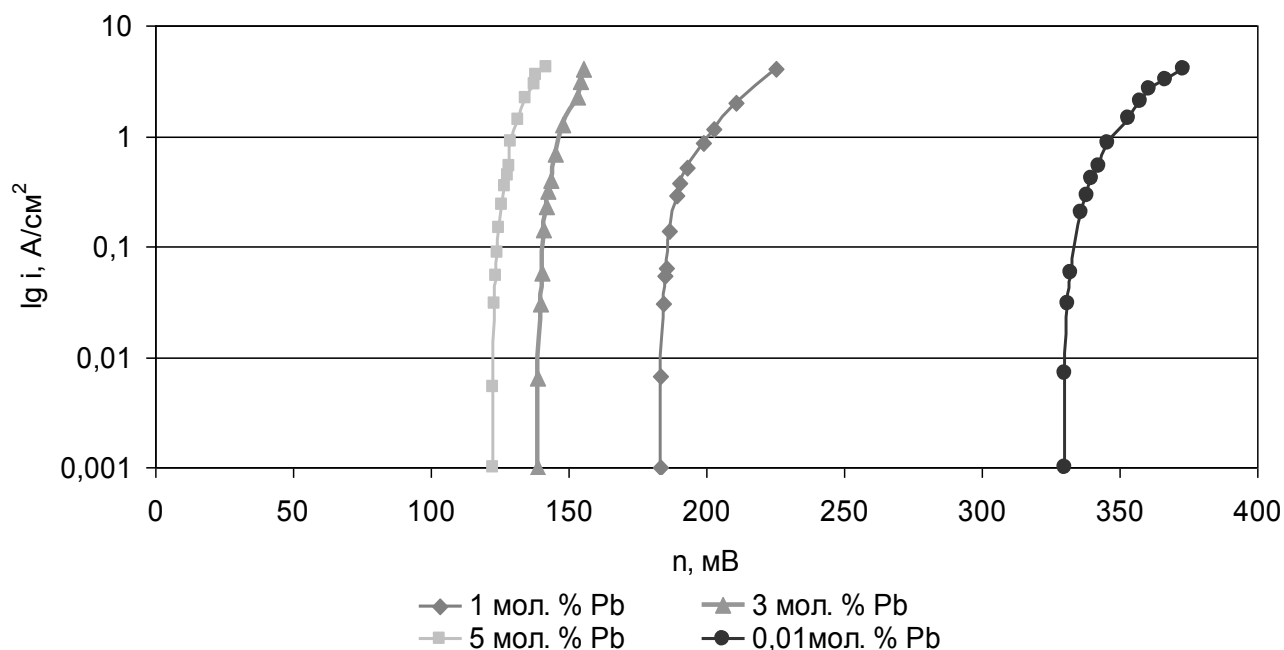


Рис. 1. Анодная поляризация сплава свинец-висмут в электролите  $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$  с различной концентрацией свинца при 500 °С

На поляризационных кривых с содержащих 5,0; 3,0 мол. % свинца во всем интервале плотности тока от 0,001 до 1,0  $\text{A/cm}^2$  происходит незначительное отклонение потенциала электрода от равновесного значения в положительную сторону. На кривых содержащих 1,0 и 0,01 мол. % свинца можно выделить два характерных участка: при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,01  $\text{A/cm}^2$  растворение сплава протекает с малым изменением поляризации. Увеличение плотности тока от 0,01 до 1,0  $\text{A/cm}^2$  приводит к резкому смещению потенциала анода в положительную сторону, и значение его будет возрастать вплоть до потенциала выделения висмута.

Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:



Увеличение анодной поляризации может быть обусловлено дефицитом свинца в приэлектродном слое, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента в зону реакции из глубины сплава Pb-Bi. Происходит изменение состава сплава в сторону увеличения содержания висмута. Потенциал анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции:



В результате были проведены эксперименты по разделению сплава свинец Pb-Bi с содержанием свинца 0,1 мол. % в трехэлектродной ячейке в электролите  $\text{PbCl}_2\text{--KCl}$  при температуре 500 °С при потенциале анода 390 мВ относительно свинцового электрода сравнения. В ходе эксперимента регистрировали величину силы тока от времени электролиза.

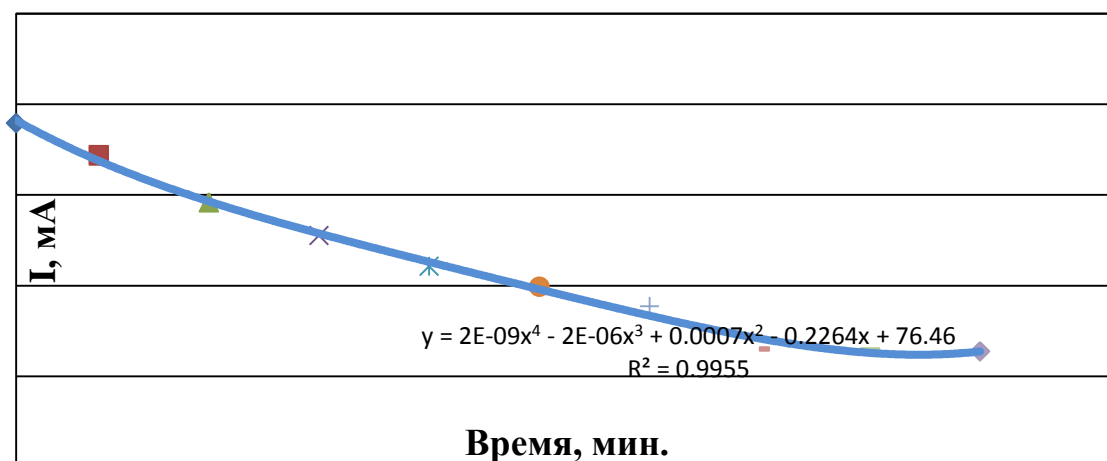


Рис. 2. Зависимость силы тока от времени

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени электролиза происходит плавное падение силы тока с 78 до 22 мА. Это свидетельствует о том, что происходит уменьшение количества электроактивного компонента участвующего в анодной реакции. Другими словами в сплаве уменьшается концентрация электроотрицательного компонента, т.е. свинца. В результате рафинирования был получен металл с содержанием висмута 99,996 мол. %.